

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-153558

(43)Date of publication of application : 01.07.1991

(51)Int.Cl.

C04B 35/00
C04B 35/64
H01B 13/00
H01F 5/08
// H01B 12/04

(21)Application number : 01-291751

(71)Applicant : KOKUSAI CHIYODENDOU
SANGYO GIJUTSU KENKYU
CENTER
NIPPON STEEL CORP
RAILWAY TECHNICAL RES INST
SHIKOKU ELECTRIC POWER CO
INC

(22)Date of filing : 08.11.1989

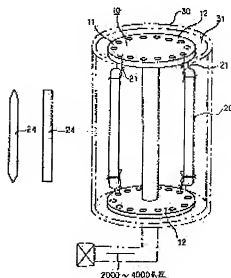
(72)Inventor : MURAKAMI MASAHIITO
FUJIMOTO HIROYUKI
KOSHIZUKA NAOKI
KOYAMA HISAJI
SHIOBARA TORU
TANAKA SHOJI

(54) PRODUCTION OF OXIDE SUPERCONDUCTOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the superconductor consisting of a polycrystalline substance having a high T_c and a good orientational property by heating the raw powder for a YBaCuO-based oxide superconductor to high temp., then cooling, crushing, sufficiently agitating and mixing the powder, packing the mixture into a flexible tube and applying isobaric treatment and superconducting phase growth treatment.

CONSTITUTION: The raw powder for forming an REBaCuO-based oxide superconductor (RE is rare-earth elements including Y) or the material formed by the conventional sintering method is heated to high temp. The material is then cooled and crushed, and the crushed material is sufficiently agitated and mixed until the RE₂O₃ phase or RE₂BaCuO₃ phase is finely and uniformly dispersed in a liq. phase. The mixed and crushed material is packed into a flexible tube 20 (e.g. rubber tube), and both ends are fixed to a disk 12 to exert a tension in the longitudinal direction. The material is then packed in the hydraulic cylinder 31 of a CIP device, and isobaric treatment is applied. The obtained superconducting raw rod 24 is brought out, a superconducting phase is grown by the unidirectional solidification method, etc., and the oxide superconductor is obtained.



⑫ 公開特許公報(A) 平3-153558

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)7月1日

C 04 B 35/00

Z A A

8924-4G

3 0 2

H 01 B 13/00

7158-4G

H C U Z

7244-5G※

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全11頁)

⑮ 発明の名称 酸化物超電導体の製造方法

⑯ 特 願 平1-291751

⑰ 出 願 平1(1989)11月8日

⑱ 発 明 者 村 上 雅 人 東京都江東区東雲1丁目14番3号 財団法人国際超電導産業技術研究センター超電導工学研究所内

⑲ 出 願 人 財団法人国際超電導産業技術研究センター 東京都港区新橋5丁目34番3号 栄進開発ビル6階

⑳ 出 願 人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

㉑ 出 願 人 財団法人鉄道総合技術研究所 東京都国分寺市光町2丁目8番地38

㉒ 出 願 人 四国電力株式会社 香川県高松市丸の内2-5

㉓ 代 理 人 弁理士 秋田 収喜
最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称

酸化物超電導体の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) REBaCuO系酸化物超電導体(REはYを含む希土類元素)の製造方法において、REBaCuO系酸化物超電導体を生成するための原料粉又は通常の焼結法で作製した材料を、高温に加熱した後冷却して粉砕する工程と、RE₂O₃相又はRE₂BaCuO₄相が被相中に微細かつほぼ均一に分散するまで前記粉砕材を良く攪拌混合する工程と、前記混合した粉砕材を可換性管に充填する工程と、該粉砕材が充填されている可換性管に長さ方向に張力をもたせた状態で等方圧力処理を行う工程と、超電導相を成長させる工程とを備えたことを特徴とする酸化物超電導体の製造方法。

(2) 前記請求項第1項に記載の可換性管は、ゴム、銅、銀等のうちのいずれかからなることを特徴とする酸化物超電導体の製造方法。

(3) 前記請求項第1項又は第2項に記載の酸化

物超電導体は、棒状、線状、コイル状、ブロック状のうちのいずれかであることを特徴とする酸化物超電導体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、酸化物超電導体の製造方法に関し、特に、臨界電流密度が高く配向性の良い多結晶体からなり、かつ、加工性の良い酸化物超電導体の製造方法に関するものである。

(従来技術)

臨界温度(T_c)が80Kを越えるYBaCuO系酸化物超電導体の発見によって、液体窒素を冷却剤として使用することが可能になった。この結果、全世界的に実用化研究が展開されてきている。しかし、現在までのところ、実用上もっとも重要な臨界電流密度(J_c)が低かったために、液体窒素雰囲気での実用化には至っていない。

ところが、最近になって清酸状態から超電導相を生成させることによって、1テスラ(T)という高い磁場中においても10000A/cm²を越える

臨界電流密度が得られるようになってきており (M. Murakami et al., Japanese Journal of Applied Physics, vol. 29, 1989, p1189)、実用レベルに近い臨界電流密度が得られるようになってきている。

この方法は、超電導相 ($YBa_2Cu_3O_x$) が Y_2BaCuO_5 (以下 211 相と略す) と液相との包晶反応によって生成することに着目し、211 相を微細かつ均一に液相中に分散させる工夫を行うことによって超電導相の成長を促すと共に、超電導相中にピンニングセンターとなりうる 211 相を分散させることにも成功している。211 相の均一微細分散化のためには、211 相の生成核となる Y_2O_3 相を微細分散させるため、1200℃以上の高温に急速加熱した後、急冷する処理を行っている。

また、従来、高温で超電導現象を示す酸化物超電導体を得るために、まず、超電導原料粉末をゴム管に充填し、この超電導原料粉末が充填されているゴム管に等方圧力処理を施す等方圧力 (コ

ールド・アインスタティック・プレッシャー: CIP) 装置により酸化物超電導原料棒を製し、焼結処理法、一方向凝固法、フローティングゾーン法、レーザ照射法、プラズマ照射法等により前記酸化物超電導原料棒の超電導特性を向上させていた。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、前記従来技術では、1200℃以上に加熱した場合、 Y_2O_3 は微大粗大化する傾向にあり、また液相よりも重いため下に沈むので、 Y_2O_3 の均一分散化が難しいという問題があった。

また、急冷した板の形状の制限から、任意の形状の成形体の製造が困難であった。

また、前記従来の酸化物超電導原料棒を製造する CIP 処理においては、CIP 処理中の高圧力により、ゴム管内の材料がゴム管及び原料粉末の自然な縮みの形状に依在していたため、太さが均一な直線性の良い原料材(棒)を製造することができなかった。

この変形した原料棒を使用する場合、一方向凝

固法、浮遊帯域溶融法(フローティングゾーン法)等の超電導特性を向上させる処理段階で、処理材として使用することが非常に困難であった。

すなわち、一方向凝固法では、原料棒を垂直で長い塔場に挿入し溶融して結晶を成長させるため、原料棒が曲っていると挿入できない。また、挿入する場合は、折って入れなければならない。この結果、原料棒の連続性がなくなり、気泡が入るので、配向性のある多結晶体が得られないという問題があった。

また、フローティングゾーン法では、原料棒を回転させるため、原料棒が曲っていると、温度勾配を一定に保持することができないので、配向性のある多結晶体の超電導体を得られないという問題があった。

また、酸化物超電導原料コイルを製する CIP 処理においては、CIP 処理中に高圧力により、ゴム管及びゴム管内酸化物超電導原料が縮み、CIP 処理後圧力が下がった時、元の型にもどるため、ゴム管内の酸化物超電導原料コイルにクラ

クが生じる。

このクラックが生じた酸化物超電導原料コイルに焼結処理法、一方向凝固法、フローティングゾーン法、レーザ照射法、プラズマ照射法等の処理を施しても、高密度で均質なクラックの少ない配向性のある多結晶体からなる酸化物超電導コイルが得られないという問題があった。

本発明は、前記問題点を解決するためになされたものである。

本発明の目的は、臨界電流密度が高く配向性の良い多結晶体からなり、かつ、加工性の良い酸化物超電導体を提供することにある。

本発明の前記ならびにその他の目的と新規な特徴は、本明細書の記述及び添付図面によって明らかにされるであろう。

(課題を解決するための手段)

前記目的を達成するために、本発明は、

(1) $REBaCuO$ 系酸化物超電導体 (RE は Y を含む希土類元素) の製造方法において、 $REBaCuO$ 系酸化物超電導体を生成するための原料粉

又は通常の焼結法で作製した材料を、高温に加熱した後冷却して粉砕する工程と、 RE_2O_3 相又は RE_2BaCuO_4 相が液相中に微細かつほぼ均一に分散するまで前記粉砕材を良く攪拌混合する工程と、該粉砕材を可撓性管に充填する工程と、該粉砕材が充填されている可撓性管に長さ方向に張力をもたせた状態で等方圧力処理を行う工程と、超電導相を成長させる工程とを備えたことを特徴とする。

(2) 前記手段(1)の可撓性管は、ゴム、銅、銀等のうちのいずれかからなることを特徴とする。

【作 用】

第1図(概二元系状態図)に示すように、超電導相は211相と液相(BaO あるいは $BaCuO_2$ と CuO)の反応によって生成することが知られている(M. Murakami et al., Japanese Journal of Applied Physics, vol.28, 1989, p.399)。

超電導相を連続的に成長させるためには、211相と液相が両方供給される必要がある。そこで、211相が微細かつほぼ均一に液相中に分散して

いることが必要である。この均一分散化の一つの方法として、211相の生成の核となる RE_2O_3 をほぼ均一に分散させた後、211相を生成させることが考えられる。従来技術では、第1図の RE_2O_3 と液相Lの安定領域に急速に加熱した後急冷することによって、このような組織を得ていた。しかし、 Y_2O_3 は凝集粗大化しやすく、均一分散した組織が得られにくいという問題があり、部分的に均一なもののが得られるものの、試料全体としては不均一な領域を含んでいた。

ところが、急冷状態で不均一な領域を含んでも、それを粉砕して良く攪拌混合することにより、急冷したままの状態よりも RE_2O_3 がより均一分散した状態を得ることが可能である。この状態から211相が生成する温度領域に再加熱すると、粉砕せずにそのまま加熱する通常の処理よりも、より均一に超電導相が発達した組織が得られることがわかった。また、粉砕する限り、急冷によって高温組織をそのまま凍結する必要がなく、例えば坩堝に溶融物を入れたまま空气中で放冷し

ても、結果的には同様の組織が得られることがわかった。

そこで、 RE_2O_3 と液相の領域に加熱した後急冷あるいは放冷したものを、粉砕して0.1乃至50 μ の粒形とし、 RE_2O_3 あるいは RE_2BaCuO_4 が液相中に微細かつほぼ均一に分散するまで良く攪拌混合し、任意の形状の成形体を作製したのち、211相が生成する温度領域に再加熱すると、粉砕しなかった場合に比べて、211相が液相中により均一分散した組織が得られる。この状態から超電導相が生成する温度領域に急冷すると、超電導相のよく発達した、かつその内部に微細な211相が分散した酸化物超電導体を作製することができる。

また、第1図の211相と液相Lの共存領域に加熱後冷却した場合には、さらに組織は不均一であるが、この場合もその後粉砕して機械的に混合することにより211相がほぼ均一分散した組織が得られる。この状態から再加熱して超電導相を成長させると、超電導相のよく発達し、かつそ

の内部に微細な211相がほぼ均一分散した酸化物超電導体を前述の方法と同様に作製することができる。

このように、比較的簡単に211相のほぼ均一分散した前組織が得られるうえ、いろいろな成形体を溶融法により作製することが可能となる。

また、超電導原料粉末が充填されている可撓性管に長さ方向に張力をもたせた状態で等方圧力処理を行うことにより、均一な太さの直線性の良い超電導原料棒又は超電導原料コイルを得ることができる。

これらの棒状、線状の超電導原料に、一方向凝固法、浮遊希域溶融法(フローティングゾーン法)等の処理を施して超電導特性を向上させ、高密度で均質なクラックのない配向性の良い多結晶体からなる酸化物超電導体を得ることができる。

従って、前述した手段(1)によれば、酸化物超電導体の製造方法において、臨界電流密度が高く配向性の良い多結晶体からなり、かつ、加工性の良い酸化物超電導体の製造方法を提供することが

できる。

また、前述した手段(2)によれば、前記可換性管として銅、銀等の低抵抗金属のうちのいずれかを用いることにより、棒状、線状、コイル状の超電導原材料に銅、銀等の低抵抗金属を被覆した均一な太さの直線性の良い超電導原材料を容易に得ることができる。また、従来から知られているように超電導特性を安定にすると共に酸化物超電導コイルの超電導状態が破壊された時、酸化物超電導コイル及び装置の保護回路としての役目をすることができる。

これらの超電導材料を一方方向凝固法、浮遊希酸清融法(フローティングゾーン法)等で処理することにより、超電導特性を向上させ、高密度で均質なクラックのない配向性の良い多結晶体からなる酸化物超電導線に、銅、銀等の低抵抗金属を被覆した酸化物超電導体を得ることができる。

〔実施例〕

以下、本発明の実施例を説明する。

本発明に係る酸化物超電導体の製造方法につい

て説明する。

(酸化物超電導体の製造方法のI)

第2図(プロセスの模式図)に示すように、 Y_2O_3 、 $BaCO_3$ 、 CuO を原料粉として、陽イオンの比がほぼ1:2:3となるように混合し、900℃で24時間加熱したのち、1400℃で10分間加熱し、銅製のハンマーを用いて急冷した。この急冷した板を粉砕した。この粉砕材を、 RE_2O_3 相又は RE_2BaCuO_4 相が液相中に微細かつほぼ均一に分散するまで良く攪拌混合する。この後、この混合した粉砕材を、直径30mm高さ30mmのペレットに成形し、再び1100℃に再加熱したのち、1000℃まで100℃/時(h)で冷却してから5℃/hで950℃まで徐冷したのちが冷した。さらに酸素を充分富化させるため、一気圧の酸素中で600℃で1時間加熱後が冷した。

この試料は、ゼロ抵抗温度が93Kであり、磁化測定によると、77K、1テスラ(T)で30000A/cmの低い臨界電流密度を示す。これは、粉砕混合せずに作製した場合の10000A/cm

よりも高い臨界電流密度である。

(酸化物超電導体の製造方法のII)

前記Iと同様に試料を作製し、白金坩堝に入れ1300℃で20分加熱し、炉から取り出してそのまま空气中で放冷し、こののち冷却した。この急冷した塊を粉砕した。この粉砕材を、 RE_2O_3 相又は RE_2BaCuO_4 相が液相中に微細かつほぼ均一に分散するまで良く攪拌混合する。この後、この混合した粉砕材を、直径10mmのペレットに成形した。このペレットを、再び1150℃に再加熱したのち、1000℃まで50℃/hで冷却してから2℃/hで950℃まで徐冷したのちが冷した。この試料はゼロ抵抗温度が93Kであり、磁化測定によると77K、1Tで25000A/cmの低い臨界電流密度を示す。

(酸化物超電導体の製造方法のIII)

第3図(プロセスの模式図)に示すように、 HfO_2 、 O_2 、 $BaCO_3$ 、 CuO をほぼ HfO_2 : Ba : Cu の比が1:2:3となるように混合し、1150℃で1時間保持した後、空冷した。その後、ジェットミル

により粉砕した。この粉砕材を、 RE_2O_3 相又は RE_2BaCuO_4 相が液相中に微細かつほぼ均一に分散するまで良く攪拌混合する。この後、この混合した粉砕材を、等圧力(CIP)装置により直径10mm長さ50mmの棒状の試料に成形し、1100℃に再加熱してから、1000℃まで50℃/hで冷却した後、20℃/cmの温度勾配のなかで1000℃から棒を移動させながら徐冷した。これにより起伝導相は一方方向に成長する。この材料の臨界電流密度をパルス電流電源をもちいて四端子法により測定したところ77K、1Tで30000A/cmを超える値が得られた。

Hfサイトを他のランタナイド元素で置換しても同様の結果が得られる。それらの結果を表1にまとめて示した。

以下余白

表 1

RE in REBaCuO	Jc(A/cm ²)
Y	30000
Y _{0.1} Ho _{0.9}	25000
Dy	28000
Eu	27000
Sm	26000
Yb	15000
Gd	24000
Er	28000
Tm	18000
Ho _{0.1} Eu _{0.9}	20000
Dy _{0.1} Sm _{0.9}	20000

以上の説明から分かるように、前記酸化物超電導体の製造方法のⅠ乃至Ⅲによれば、REBaCuO系酸化物超電導体 (REはYを含む希土類元素) において、超電導相内部に微細なRE₂BaCuO₂相がほぼ均一に分散しているので、臨界電流密度の高い酸化物超電導体を得ることができる。

これらの任意形状の酸化物超電導体の製造方法の詳細を以下に説明する。

(イ) 棒状酸化物超電導体の製造方法

第4図乃至第7図は、酸化物超電導原料棒の製造方法を実施するための装置の概略構成を示す図である。

第4図(ゴム管固定金具の斜視図)に示すように、ゴム管固定金具10は、ゴム管固定穴11を有する固定金具円盤12と、この上下の固定金具円盤12を支える支持棒13とからなっている。

また、第5図(前記粉砕材入りゴム管の概略構成を示す図)に示すように、前記粉砕材入りゴム管(パイプ)20は、前記第4図に示す固定金具円盤12に設けられているゴム管固定穴11に貫通して固定する固定用針金21と、粉砕材練じ込め用針金22と、ゴム管(可撓管)23とからなっている。

すなわち、ゴム管23に前記粉砕材24Aを挿入し、第6図(粉砕材入りゴム管の端部の詳細な構成を示す図)に示すように、そのゴム管23の両端部を、固定用針金21を内側にして折り曲げ、固定用針金

また、REBaCuO系酸化物超電導体を生成するための原料粉または通常の焼結法で作製した材料を、高温に加熱した後冷却して粉砕し、RE₂O₃相またはRE₂BaCuO₂相が液相中に微細かつほぼ均一に分散するまで前記粉砕材を良く攪拌混合し、その後超電導相を成長させることにより、超電導相内部に微細なRE₂BaCuO₂相がほぼ均一に分散している(臨界電流密度にむらのない)酸化物超電導体を作製することができる。

(酸化物超電導体の製造方法のⅣ)

前述のⅠ乃至Ⅲの製造方法により、前記RE₂O₃相またはRE₂BaCuO₂相が液相中に微細かつほぼ均一に分散するまで前記粉砕材を良く攪拌混合した後、この混合した粉砕材を可撓管に充填し、この可撓管に長さ方向に張力をもたせた状態で等方圧力(CIP)装置により棒状、線状、コイル状等の所定の形状の試料に成形し、この後超電導相を成長させることにより、任意の形状、例えば、棒状、線状、コイル状、ブロック状等の形状の酸化物超電導体を製造することができる。

21が内に閉じ込められるように粉砕材練じ込め用針金22で縛り付けたものである。

そして、ゴム管23に前記粉砕材24Aを均一に充填し、ゴム管23の両端に固定用針金21を取り付けて、粉砕材練じ込め用針金22でゴム管23の両端を縛る。この粉砕材入りゴム管20に取り付けられている固定用針金21を、第4図に示す支持棒13の上下の固定金具円盤12に設けられているゴム管固定穴11に貫通させて、第7図(粉砕材入りゴム管をゴム管固定金具に取り付けた斜視図及び公知のCIP装置の要部概略構成図)に示すように、その固定用針金21の両端を粉砕材入りゴム管20に張力が加わるようにしっかりと連結して、粉砕材入りゴム管20を固定金具円盤12に固定する。

次に、複数の粉砕材入りゴム管20が固定金具円盤12に固定されたゴム管固定金具10を、第7図に示すCIP装置30の液体圧シリンダー31の中に入れ、高圧力を発生するCIP処理を行う。CIP処理の圧力は、2000から4000気圧で実施する。CIP処理後、粉砕材入りゴム管20の一端

を切断し超電導原料棒24を取り出す。その超電導原料棒24を第8図(超電導原料棒の外観図であり、(a)は側面図、(b)は正面図)に示す。

このようにすることにより、均一な太さの直線性の良い超電導原料棒24を得ることができる。

この均一な太さの直線性の良い超電導原料棒24は、一方方向凝固法における垂直で長い増幅に容易に挿入することができるので、配向性のある多結晶体の酸化物超電導体を得ることができる。

また、フローティングゾーン法においても、均一な太さの直線性の良い超電導原料棒24であるため、それを回転させて溶融させるとき、温度勾配を一定に保持することができるので、配向性の良い多結晶体の酸化物超電導体を得ることができる。

すなわち、高密度で均質なクラックのない配向性の良い多結晶体からなる酸化物超電導体を得ることができる。

この酸化物超電導体は、液体窒素の温度の雰囲気において、超電導現象を示した。

(ロ) 線状酸化物超電導体の製造方法

理を施すことにより、酸化物超電導原料棒に銅、銀等の低抵抗金属を被覆した均一な太さの直線性の良い酸化物超電導原料棒が容易に得られる。

また、この酸化物超電導原料棒に、焼結法、一方方向凝固法、浮遊帯域溶融法(フローティングゾーン法)等の処理を加えることにより、超電導特性を向上させ、高密度で均質なクラックのない配向性の良い多結晶体からなる超電導原料棒に、銅、銀等の低抵抗金属を被覆した超電導原料棒を得ることができる。この銅、銀等の低抵抗金属を被覆した超電導原料棒は、液体窒素の温度雰囲気において超電導現象を示した。

また、前記、銅、銀等の低抵抗金属は、超電導特性を安定にすると共に酸化物超電導コイルの超電導状態が破壊された時、酸化物超電導コイル及び装置の保護回路としての役目をすることができる。

(ハ) コイル状酸化物超電導体の製造方法

第10図及び第11図は、超電導原料コイルの製造方法を実施するための装置の概略構成を示す

第9図は、酸化物超電導原料棒の製造方法を説明するための図である。

まず、前記粉砕材を、銅、銀等の低抵抗からなる金属管(パイプ)に前記粉砕材を詰め込み、第9図に示すように、この粉砕材詰め込み金属管40を圧延ローラ41により繰引して線材42を形成する。この線材42に張力を加えた状態で第7図に示すCIP装置30の液体圧シリンダー(例えば、油圧シリンダー)31の中に入れ、高圧力を発生するCIP処理を行う。CIP処理の圧力は、2000から4000気圧で実施する。CIP処理後、酸素雰囲気中で、845℃で12〜24時間アニール処理を行う。

この時、本発明では、整形時にCIP処理を行うため、前記粉砕材詰め込み金属管40の金属管(パイプ)と粉砕材との間に隙間ができるので、酸化物超電導体を形成するための酸素の供給を、従来のCIP処理を行わない焼結処理によるもの比べて良好に行うことができる。

このように粉砕材詰め込み金属管40にCIP処

理を行う。

第10図(ゴム管固定金具の斜視図)に示すように、ゴム管巻付け円筒金具10は、ゴム管固定穴11を有する円筒金具12からなっている。

そして、前記ゴム管23に前記粉砕材24Aを均質に充填し、ゴム管23の両端に固定用針金21を取り付けて、粉砕材繰引込み用針金22でゴム管23の両端を縛る。この粉砕材入りゴム管20に取り付けられている固定用針金21を、第10図に示す円筒金具12に設けられているゴム管固定穴11に貫通させて、第11図(粉砕材入りゴム管をゴム管巻付け円筒金具に取り付けた斜視図及び公知のCIP装置の要部概略構成を示す説明図)に示すように、その固定用針金21の両端を粉砕材入りゴム管20に張力が加わるようにしっかりと連結して、粉砕材入りゴム管20を円筒金具12に固定する。

次に、複数の粉砕材入りゴム管20が円筒金具12に固定されたゴム管巻付け円筒金具10を、第11図に示すCIP装置30の液体圧シリンダー(例えば油圧シリンダー)31の中に入れ、高圧力によ

るCIP処理を行う。CIP処理の圧力は、2000から4000気圧で実施する。CIP処理後、粉砕材入りゴム管20の一端を切断し、酸化物超電導原料コイルを取り出す、その酸化物超電導原料コイルを第12図（酸化物超電導原料コイルの外観図）に示す。

このようにすることにより、均一な太さの高密度で均質なクラックの少ない酸化物超電導原料コイルを得ることができる。

この均一な太さの高密度で均質なクラックの少ない酸化物超電導原料コイルに、焼結処理法、一方向凝固法、フローティングゾーン法、レーザ照射法、プラズマ照射法等の配向性の良い多結晶形成処理を施すことにより、高密度で均質なクラックの少ない配向性の良い多結晶体からなる酸化物超電導原料コイルが得られる。

前記高密度で均質なクラックの少ない配向性の良い多結晶体からなる酸化物超電導原料コイルは、液体窒素の温度の雰囲気中において超電導現象を示した。

00気圧で実施する。CIP処理後、酸素雰囲気中で、845℃で12～24時間アニール処理を行う。

この時、本発明では、成形時にCIP処理を行うため、前記粉砕材詰め込み金属管40の金属管（パイプ）と粉砕材との間に隙間ができるので、酸化物超電導原料コイルを完全に生成するための酸素の供給を、従来のCIP処理を行わないものに比べて良好に行うことができる。

このように粉砕材詰め込み金属管40にCIP処理を施すことにより、酸化物超電導原料コイルに銅、銀等の低抵抗金属を被覆した均一な太さの高密度で均質なクラックの少ない酸化物超電導原料コイルを得ることができる。

この均一な太さの高密度で均質なクラックの少ない酸化物超電導原料コイルを、焼結処理法、一方向凝固法、フローティングゾーン法、レーザ照射法、プラズマ照射法等の配向性の良い多結晶形成処理を施すことにより、超電導特性を向上させ、高密度で均質なクラックの少ない配向性のあ

次に、酸化物超電導原料コイルの製造方法の別の例を説明する。

第13図は、酸化物超電導原料コイルの製造方法の別の例を説明するための図である。

銅、銀等の低抵抗からなる金属管（パイプ）に前記粉砕材24Aを詰め込み、第14図に示すように、この粉砕材詰め込み金属管40を圧延ローラ41により繰引して線材42を形成する。この線材42の両端部に、第13図（線材を円筒金具に取り付けた斜視図）に示すように、スプリング43を介して固定用フック44を設け、前記第10図に示す円筒金具12に掛けられてはいるゴム管固定穴11に引掛け、線材42を円筒金具12に張力を加えてコイル状に巻き付け、他の固定用フック44を円筒金具12に掛けられているゴム管固定穴11に引掛けて線材42を円筒金具12に固定する。

次に、線材42が巻き付けられた円筒金具10を、前記第11図に示すCIP装置30の底体圧シリンダー31の中に入れ、高圧力を発生するCIP処理を行う。CIP処理の圧力は、2000から40

多結晶体からなる酸化物超電導原料コイルに、銅、銀等の低抵抗金属を被覆した酸化物超電導原料コイルを得ることができる。

この高密度で均質なクラックの少ない配向性の良い多結晶体からなる酸化物超電導原料コイルに、銅、銀等の低抵抗金属を被覆した酸化物超電導原料コイルは、液体窒素の温度の雰囲気中において超電導現象を示した。

また、前記銅、銀等の低抵抗金属は、超電導特性を安定にすると共に酸化物超電導原料コイルの超電導状態が破壊された時、酸化物超電導原料コイル及び装置の保護回路としての役目をすることができる。

なお、前記棒状、線状、コイル状の酸化物超電導体の製造方法において、CIP処理と熱処理とを別工程で行う方法を説明したが、本発明は、両者の機能を持ったホット・アイソスタティック・プレスチャ法を用いて等圧力処理を行ってもよい。

以上の説明から分かるように、REBaCuO系

酸化物超電導体(REはYを含む希土類元素)の製造方法において超電相内部に微細な $REBaCuO_x$ 相がほぼ均一に分散しているので、臨界電流密度が高い酸化物超電導体を得ることができる。

また、同時に、 RE_xO_y 相又は RE_yBaCuO_x 相が液相中に微細かつほぼ均一に分散するまで前記粉砕材を良く攪拌混合する工程と、前記混合した粉砕材を可換性管に充填する工程と、該粉砕材が充填されている可換性管に長さ方向に張力をもたせた状態で等方圧力処理を行う工程と、超電導相を成長させる工程とを備えているので、配向性の良い多結晶体からなる酸化物超電導体を得ることができる。

従って、前記I乃至IIIの製造方法によれば、 $REBaCuO_x$ 系酸化物超電導体(REはYを含む希土類元素)の製造方法において、臨界電流密度が高く配向性の良い多結晶体からなり、かつ、加工性の良い酸化物超電導体の製造方法を提供することができる。

以上、本発明を実施例にもとづき具体的に説明

第8図は、酸化物超電導原料棒の外観図、

第9図は、酸化物超電導原料棒の製造方法を説明するための図、

第10図及び第11図は、酸化物超電導原料コイルの製造方法を実施するための装置の概略構成を示す図、

第12図は、酸化物超電導原料コイルの外観図、

第13図は、酸化物超電導原料コイルの別の製造方法を説明するための図、

第14図は、酸化物超電導原料棒の製造方法を説明するための図である。

図中、10…ゴム管固定金具(ゴム管巻き付け円筒金具)、11…ゴム管固定穴、12…固定金具円盤(円筒金具)、13…支持棒、20…粉砕材入りゴム管、21…固定用針金、22…粉砕材巻き込み用針金、23…ゴム管、24A…粉砕材、30…C I P装置、31…液体圧シリンダー、40…粉砕材詰め込み金属管、41…圧延ローラ、42…線材、43…スプリング、44…固定用フックである。

代理人 弁理士 秋田収喜

したが、本発明は、前記実施例に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲において種々変更可能であることは言うまでもない。

(発明の効果)

以上、説明したように、本発明によれば、 $REBaCuO_x$ 系酸化物超電導体(REはYを含む希土類元素)の製造方法において、臨界電流密度が高く配向性の良い多結晶体からなり、かつ、加工性の良い酸化物超電導体の製造方法を提供することができる。

4. 図面の簡単な説明

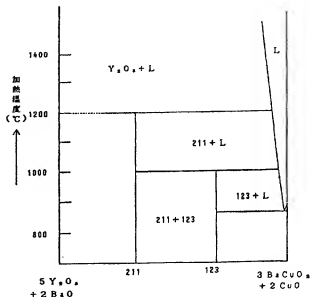
第1図は、 $REBaCuO_x$ 系酸化物超電導体(REはYを含む希土類元素)における擬二元系状態図、

第2図は、 $YBaCuO_x$ 系酸化物超電導体の製造プロセスを示す模式図、

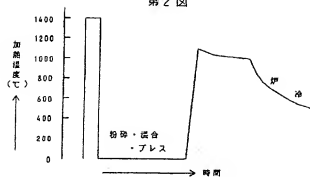
第3図は、 $REBaCuO_x$ 系酸化物超電導体の製造プロセスを示す模式図、

第4図乃至第7図は、棒状酸化物超電導体の製造方法を実施するための装置の概略構成を示す図、

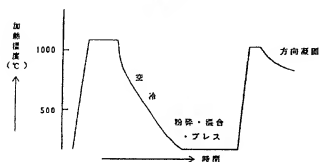
第1図



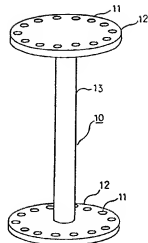
第2図



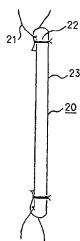
第3図



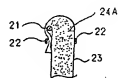
第4図



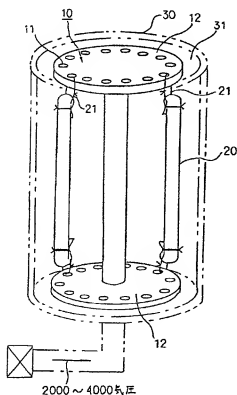
第5図



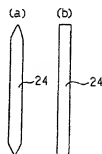
第6図



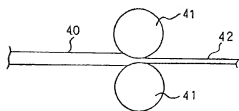
第7図



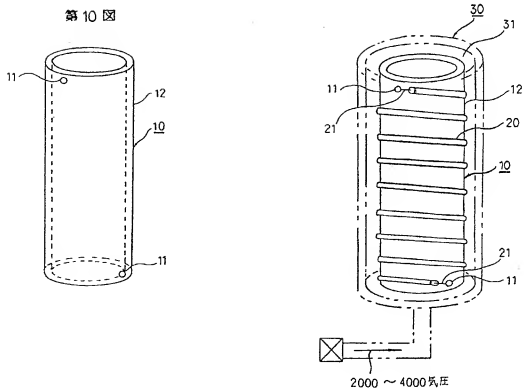
第8図



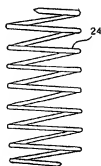
第9図



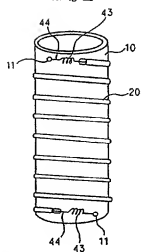
第11 図



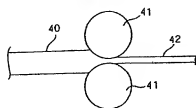
第12 図



第13 図



第14 図



第 1 頁の続き

⑤Int. Cl. ⁸		識別記号	庁内整理番号
H 01 F	5/08	Z A A N	7301-5E
// H 01 B	12/04		8936-5G
⑦発 明 者	藤 本 浩 之		東京都江東区東雲 1 丁目14番 3 号 財団法人国際超電導産業技術研究センター超電導工学研究所内
⑦発 明 者	櫻 塚 直 己		東京都江東区東雲 1 丁目14番 3 号 財団法人国際超電導産業技術研究センター超電導工学研究所内
⑦発 明 者	小 山 央 二		東京都江東区東雲 1 丁目14番 3 号 財団法人国際超電導産業技術研究センター超電導工学研究所内
⑦発 明 者	塩 原 融		東京都江東区東雲 1 丁目14番 3 号 財団法人国際超電導産業技術研究センター超電導工学研究所内
⑦発 明 者	田 中 昭 二		東京都江東区東雲 1 丁目14番 3 号 財団法人国際超電導産業技術研究センター超電導工学研究所内